

**POLYCRYSTAL DIAMOND AND PRODUCTION THEREOF**

Patent Number: JP3093695  
Publication date: 1991-04-18  
Inventor(s): IMAI TAKAHIRO; others: 02  
Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP3093695  
Application Number: JP19890230348 19890907  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C30B29/04  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PURPOSE:** To inexpensively obtain high-quality polycrystal diamond having excellent hardness, toughness, heat conductivity and light permeability by removing specific crystal grains from a polycrystal diamond layer grown on a substrate by vapor phase synthetic method and then producing a diamond on the substrate.

**CONSTITUTION:** Diamond crystal grains having (1, 0, 0) crystal face parallel to a substrate is left from polycrystal diamond layer grown on a substrate by vapor phase synthetic method and diamond crystal grains having other direction are removed from the above-mentioned diamond layer. Then the diamond is further grown on the substrate by vapor phase synthetic method to provide the aimed polycrystal diamond. The aimed diamond has  $\geq 20$  strength of diffraction line of (4, 0, 0) when strength of diffraction line of (1, 1, 1) by X ray diffraction is 100 and is oriented in (4, 0, 0) face to growth substrate face.

---

Data supplied from the esp@cenet database - 12

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-93695

⑬ Int. Cl.<sup>8</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)4月18日

C 30 B 29/04

7158-4G

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全5頁)

⑮ 発明の名称 多結晶ダイヤモンド及びその製造法

⑯ 特 願 平1-230348

⑰ 出 願 平1(1989)9月7日

⑱ 発 明 者 今 井 貴 浩 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑲ 発 明 者 矢 敷 哲 男 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

⑳ 発 明 者 藤 森 直 治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内

㉑ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中北区北浜4丁目5番33号

㉒ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

多結晶ダイヤモンド及びその製造法

## 2. 特許請求の範囲

(1) X線回折による(1,1,1)面の回折線の強度を100としたとき、(4,0,0)面の回折線の強度が20以上であり、且つ成長基板面に対して(4,0,0)面が配向していることを特徴とする多結晶ダイヤモンド。

(2) 気相合成法によって基板上に成長させた多結晶ダイヤモンド層から、(1,0,0)結晶面が基板に対して平行であるダイヤモンド結晶粒を残して他の方位のダイヤモンド結晶粒を除去した後、更に該基板上に気相合成法によってダイヤモンドを成長させることを特徴とする多結晶ダイヤモンドの製造法。

(3) 上記除去の手段として基板上に成長させた多結晶ダイヤモンド層を酸素または水蒸気の存在下で加熱することを特徴とする請求項(2)に記載の多結晶ダイヤモンドの製造法。

(4) 上記除去の手段として基板上に成長させた多結晶ダイヤモンド層を熔融塩中に浸漬することを特徴とする請求項(2)に記載の多結晶ダイヤモンドの製造法。

(5) 上記除去の手段として基板上に成長させた多結晶ダイヤモンド層を酸素または水蒸気を含むプラズマ中に置くことを特徴とする請求項(2)に記載の多結晶ダイヤモンドの製造法。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔産業上の利用分野〕

本発明は多結晶ダイヤモンド及びその製造法に関し、詳しくは工具、電子部品、光学部品等に利用されるに適した、硬度、韧性、熱伝導性、光透過性に優れた多結晶ダイヤモンドとその製法に関するものである。

## 〔従来の技術〕

多結晶ダイヤモンドは単結晶ダイヤモンドにくらべて韧性に富み、削岩用のドリルビットなどの特に耐衝撃性が要求される用途には、現在、天然の多結晶ダイヤモンドが使われているが、天然の

多結晶ダイヤモンドは希であり高価である。

このため、金属の結合相を有する焼結ダイヤモンドが一部で使用されているが、耐摩耗性では天然ダイヤモンドに劣る。また、焼結ダイヤモンドは、金属相を含むので、電子部品、光学部品としては使用できない。

また一方、レーザーダイオードなどの特に放熱性が要求される半導体の放熱基板としては、現在では、天然や超高压下で合成された人工の単結晶ダイヤモンドが使われているが、これら単結晶ダイヤモンドは数ミリ角以上の面積の電子部品や透明度を要求される光学部品を製造することが極めて困難である。

#### [発明が解決しようとする課題]

近年、メタンなどのガスを原料として気相中でダイヤモンドを合成する方法が開発された。このダイヤモンドの気相合成法によれば、基板材料の上に膜状の多結晶ダイヤモンドを容易に成長させることができる。

しかし、気相合成法によるダイヤモンドの成長

板面に対して(4,0,0)面が配向していることを特徴とする多結晶ダイヤモンドに関する。

また、本発明は上記の多結晶ダイヤモンドを実現する方法として、気相合成法によって基板上に成長させた多結晶ダイヤモンド層から、(1,0,0)結晶面が基板に対して平行であるダイヤモンド結晶粒を残して他の方位のダイヤモンド結晶粒を除去した後、更に該基板上に気相合成法によってダイヤモンドを成長させることを特徴とする多結晶ダイヤモンドの製造法を提供するものである。

本発明において気相合成によって基板上に成長させた多結晶ダイヤモンド層から、(1,0,0)結晶面が基板に対して平行であるダイヤモンド結晶粒を残して他の方位のダイヤモンド結晶粒を除去する手段としては、酸素または水蒸気の存在下での加熱、熔融塩中に浸漬する、或は酸素または水蒸気を含むプラズマ中に置く等の手段を採用することが特に好ましい。

#### [作用]

本発明の多結晶ダイヤモンドについて、その製

では、通常成長速度が1時間に数 $\mu\text{m}$ と遅く、成長速度を大きくすると、ダイヤモンドの品質が低下して、硬度、熱伝導率、光透過性などの特性が悪化する問題があった。

ダイヤモンドは本来広い波長域に渡って高い透明度を有するものであるが、従来の気相合成で得たダイヤモンドは、黒灰色ないしは褐色であって、光学部品として使用し得るような透明なものは得られなかった。

本発明はこれらの問題点を解決し、硬度、靱性、熱伝導性、光透過性に優れた高品質の多結晶ダイヤモンドおよびこれを気相合成法によって安価に製造する方法を提供するものである。

#### [課題を解決するための手段]

本発明者等は、人工ダイヤモンド単結晶上に気相合成法によってダイヤモンドのエピタキシャル成長をさせる研究の途上で、本発明に到達できた。

すなわち、本発明はX線回折による(1,1,1)面の回折線の強度を100としたとき、(4,0,0)面の回折線の強度が20以上であり、且つ成長基

法から説明する。

本発明者等は、人工ダイヤモンド単結晶を基板として気相合成法によりダイヤモンドをエピタキシャル成長させる研究を重ねた結果、単結晶の(1,0,0)面に極めて良質のダイヤモンド層が成長できることを見出した。*多結晶という限定はない*

また更に研究を進めたところ、ダイヤモンド以外の異種基板上に気相合成によって多結晶ダイヤモンド層を成長する場合においても、ダイヤモンド層中の基板に対して(1,0,0)面が平行になるように成長した粒子は、他の粒子に比べて非常に結晶性がよいことがわかった。

しかし、これまでのダイヤモンド気相合成技術では、ある程度(1,0,0)面に配向したダイヤモンド膜は得られても、実用的に使用に耐える透明度などの品質を有するものは得られていなかった。

本発明では、この点を、ダイヤモンド膜の成長を中断して(1,0,0)面の配向した粒子を残してその他の粒子を除去する操作を一度以上行った後、再度ダイヤモンド層を成長させるという新規な手

段により解決できたものである。

本発明におけるダイヤモンドの気相合成法としては、例えばプラズマCVD法、熱電子放射材を加熱する熱CVD法、熱焼法、イオンビーム法、レーザCVD法等公知のダイヤモンド気相合成技術のいずれをも用いることができる。

本発明に用いる基板としては、ダイヤモンドの合成に必要な温度に耐える材料であればよいが、例えばSi、Mo、SiCなどの耐熱材料が最も好ましい。

ダイヤモンドの基板成長条件としては、(1,0,0)面に配向しやすい条件がよく、プラズマCVD法や熱CVD法では、原料ガス中水素に対する炭素の比率が元素比で1.5～5%程度が好ましい。1.5%未満では(1,0,0)面に配向しにくく、成長速度が小さくなり、また5%を超えると全体の結晶性が劣化するので、好ましくないからである。また、合成時のガス圧力は30 Torr以上であることが好ましい。30 Torr未満では成長速度が極めて小さくなってしまい、好ましくない。

酸素または水蒸気の存在下で加熱する場合は、酸素または水蒸気の分圧が10 Torr以上の雰囲気中でダイヤモンドを500℃以上、例えば600℃に加熱する等の条件を挙げることができる。

このような手段により多結晶ダイヤモンドの(1,0,0)面配向の粒子以外が除去できる理由は、(1,0,0)面に配向した粒子は、他の粒子に比べて結晶性が優れているので、ダイヤモンドや炭素材料に生じる酸化による侵食を受けにくいからである。

第2図に示すように、(1,0,0)面配向の粒子のみを残した基板1上に、さらに気相合成法によりダイヤモンド層を所望の厚さにまで成長させる。このようにすると、成長するダイヤモンドは、第3図に示すように(1,0,0)面配向のものとなる。

以上説明した方法で得られた本発明の多結晶ダイヤモンドは、X線回折による(1,1,1)面の回折線の強度を100としたとき、(4,0,0)面の回折線の強度が20以上である。ASTMのX線回折データによれば、ダイヤモンドの粒子がラン

第1図は基板1上に多結晶ダイヤモンド層2が合成された状態を示すモデル図であり、斜線部分が(1,0,0)面に配向したダイヤモンド粒子である。

このように基板上に多結晶ダイヤモンドを気相合成していった、最初に(1,0,0)面配向以外の粒子の除去を行うのは、各粒子の配向性の選択が明瞭になる膜厚が2μm以上となった段階が好ましく、遅くとも膜厚100μmに達する以前がよい。この理由は、2μm未満の段階では各粒子が小さく配向性が明瞭でなく、100μmを超えると、(1,0,0)面配向以外の粒子を完全に除去することが困難だからである。

除去の方法としては、酸素または水蒸気の存在下で加熱する方法、例えばKNO<sub>3</sub>、KOH、NaOH等の熔融塩中に浸漬する方法、酸素または水蒸気を含むプラズマ中におく方法などを採用できる。さらに具体的には、熔融塩で除去する場合は、例えばKNO<sub>3</sub>を600℃で熔融し、その中に1時間ダイヤモンドを浸漬する等の条件を、また、

ダムな方位で存在するダイヤモンド粉末の(1,0,0)を100とした(4,0,0)面の回折強度は7であるので、これが20以上あることは、強い配向性を有してると言える。本発明のように不要ダイヤモンド粒子の除去を行わずに結晶成長時の配向性のみによっていた従来法ではこのように強い配向性を有するダイヤモンド膜は製造できなかった。

そして、本発明による多結晶ダイヤモンドは、(1,0,0)面に強く配向したものであるから、アルゴンレーザー光(514.5μm)の透過率30%以上、熱伝導率5 W/cm<sup>2</sup>・Kという、優れた特性を示す。このような物性値は従来品では達成できなかった。

#### [実施例]

##### 実施例1

単結晶Siを(1,0,0)面で切り出し研磨したものの(20mm×20mm×1mm)を基材として、マイクロ波プラズマCVD法によって、最初にメタン40scca、水素1500sccaを供給し、マイクロ波(2.45GHz)出力800W、ガス圧力40

Torrで3時間反応させ、6 $\mu$ mの厚さまで多結晶ダイヤモンド層を成長させた。

次に、同じ容器内で、酸素20sccm、アルゴン200sccmを供給し、マイクロ波出力400W、ガス圧力40Torrとすることにより、当該基材上に成長した多結晶ダイヤモンド層中の(1,0,0)面配向粒子以外の粒子を除去した。除去操作を終了した段階でダイヤモンド部分の重量減少率は40%、X線回折による(1,1,1)、(2,2,0)、(3,1,1)、(4,0,0)各面の回折線の面積強度比は各々100、2、0.5、120であった。

このように(1,0,0)面配向粒子以外の粒子を除去した基板の上に、更に、メタン30sccm、水素1000sccm、アルゴン300sccm、水蒸気5sccmを供給し、マイクロ波(2.45GHz)出力600W、ガス圧力80Torrで60時間ダイヤモンドの成長を行ったところ、厚さ800 $\mu$ mのダイヤモンド層が得られた。

以上により得られたダイヤモンドは、白色で、X線回折線の面積強度比は上記と同様に、100、

2、0.5、120であった。このダイヤモンドの両面をR<sub>max</sub>0.05 $\mu$ mの研削して、アルゴンレーザ光(514.5nm)の透過率を測定したところ、58%であった。第4図に本実施例で得られたダイヤモンドのX線回折チャートを示す。

#### 比較例1

比較のために実施例1において最初のダイヤモンドの成長条件のまま、膜厚400 $\mu$ mまで成長させたダイヤモンドは黒褐色で、X線回折による(1,1,1)、(2,2,0)、(3,1,1)、(4,0,0)各面のX線回折強度比は、100、20、3、12であって、アルゴンレーザ光の透過率は7%しかなかった。

#### 実施例2～4及び比較例2、3

実施例1と同じ装置を用いて、表に示す各々の条件で多結晶ダイヤモンドを製造した。

以上の実施例2～4及び比較例2、3で得られたダイヤモンドの特性値も表に併せて示す。

例	除去後の成長条件				除去後の成長条件				ダイヤモンドの特性			
	雰囲気(gccm)		膜厚( $\mu$ m)		雰囲気(gccm)		膜厚( $\mu$ m)		(1,0,0)面の強度		熱伝導率(W/cm <sup>2</sup> )	
	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Ar	膜厚	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub>	Ar	膜厚	強度	透過率(%)	熱伝導率	熱伝導率
	有無	有無	有無	有無	有無	有無	有無	有無	有無	有無	有無	有無
実施例2	20	1000	0	15	20	1000	0	200	100	45%	9	9
実施例3	40	1000	0	15	40	1000	300	300	50	35	6	6
実施例4	30	1000	500	80	30	1000	1200	20	450	54	14	14
比較例2	30	1000	0	300	-	-	-	-	15	15	2	2
比較例3	10	1000	0	120	30	1000	300	0	10	5	-	-

表の結果から本発明による実施例2～4のダイヤモンドは(4,0,0)面の回折強度、レーザ光透過率、熱伝導率のいずれもが優れた値であることがわかる。

#### [発明の効果]

本発明の多結晶ダイヤモンドは硬度、靱性、光透過性、熱伝導性に優れ、工具、耐摩部品、例えば半導体基板や放熱部品や表面弾性波素子基板などの電子部品、光透過窓やレンズなどの光学部品、装飾品など広範な分野に利用できる優れた特性のものである。

そして本発明の製造法は、本発明の多結晶ダイヤモンドを大面積で、しかも安価に製造できる、産業上の利用価値の大きいものである。

#### 4.図面の簡単な説明

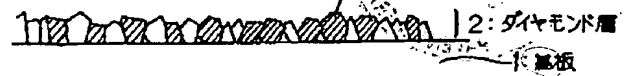
第1図乃至第3図は、本発明の多結晶ダイヤモンドの製造法を工程順に説明するモデル図であって、第1図は基板上に最初にダイヤモンドを成長させた状態を示す図、第2図は第1図のものから(1,0,0)面に配向する粒子以外を除去した状態

を示す図、第3図は第2図のものの上にさらに多結晶ダイヤモンド層を厚く成長させた状態を示す図である。

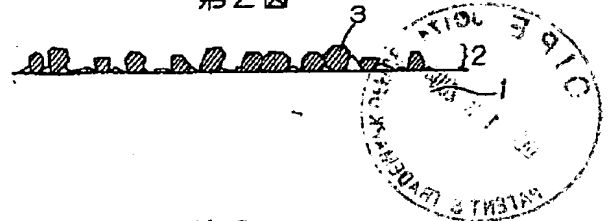
図中、1は基板、2はダイヤモンド層、斜線部分は(1,0,0)に配向したダイヤモンド粒子を表す。

第4図は実施例1で得られた本発明に係るダイヤモンドのX線回折チャート図である。

第1図



第2図



第3図



代理人 弁理士 内 田 明  
代理人 弁理士 萩 原 亮 一  
代理人 弁理士 安 西 篤 夫

第4図

